

Bibliographic Information

Water-dispersible polyisocyanate mixtures, their preparation and use. Melchiors, Martin; Danielmeier, Karsten; Laas, Hans-Josef; Blum, Harald; Noble, Karl-Ludwig; Reyer, Robert. (Bayer A.-G., Germany). Ger. Offen. (2001), 11 pp.
CODEN: GWXXBX DE 10007821 A1 20010823 Patent written in German. Application: DE 2000-10007821 20000221.
CAN 135:195931 AN 2001:614078 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 10007821	A1	20010823	DE 2000-10007821	20000221
WO 2001062819	A1	20010830	WO 2001-EP1341	20010208
W: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM				
RW: GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW, AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG				

Priority Application

DE 2000-10007821	A	20000221
------------------	---	----------

Abstract

The mixts., useful in polyurethane manuf. and as crosslinking agents for water-thinned coatings, are based on 4-(isocyanatomethyl)octamethylene diisocyanate (I) (triisocyanatononane), optionally with other polyisocyanates, and have av. NCO functionality (f) ≥ 2 , NCO group content 10.0-49.0 wt.%, and oxyethylene unit content (in polyether chains of av. d.p. 5-35) 1-60 wt.%. Thus, mixing 3.59 equiv hexamethylene diisocyanate isocyanurate (f 3.5) with 0.21 equiv Me(OCH₂CH₂)nOH (av. mol. wt. 500), adding 1.92 equiv I under dry N at 100°, adding 0.19 g Zn 2-ethylhexanoate as a catalyst for allophanate formation from remaining NCO groups, heating at 110° and cooling gave a clear polyisocyanate mixt. with NCO content 22.1 wt.%, f 3.5 and oxyethylene content 10.2 wt.%. Mixing a formulated polyacrylate dispersion with this polyisocyanate mixt. at NCO-OH ratio 1.5:1 gave a lacquer curable at room temp. to 60° gloss 88% and pendulum hardness (after 14 days) 90 s.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 07 821 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/00
C 08 G 18/48
C 09 D 175/00

⑳ Aktenzeichen: 100 07 821.4
㉔ Anmeldetag: 21. 2. 2000
㉕ Offenlegungstag: 23. 8. 2001

DE 100 07 821 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Melchiors, Martin, Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Danielmeier, Karsten, Dr., 51061 Köln, DE; Laas,
Hans-Josef, Dr., 50733 Köln, DE; Blum, Harald, Dr.,
51375 Leverkusen, DE; Noble, Karl-Ludwig, Dr.,
51467 Bergisch Gladbach, DE; Reyer, Robert, 40764
Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische auf Basis von 4-Isocyanatome-thyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN), Ver-fahren zu ihrer Herstellung, wässrige 2K-PUR-Systeme auf Basis dieser Polyisocyanatgemische sowie deren Ver-wendung zur Herstellung hochwertiger Lacke und Be-schichtungen.

DE 100 07 821 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische auf Basis von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN), Verfahren zu ihrer Herstellung, wässrige 2K-PUR-Systeme auf Basis dieser Polyisocyanatgemische sowie deren Verwendung zur Herstellung hochwertiger Lacke und Beschichtungen.

Die Herstellung und Verwendung wasserdispergierbarer Polyisocyanate, d. h. von Isocyanaten mit mindestens zwei NCO-Gruppen im Molekül, ist bekannt (vgl. z. B. EP-A 0 540 985 und darin zitierte Schriften). Sie erlangen in Kombination mit wässrigen Polyoldispersionen bei der Herstellung von wasser verdünnbaren Zweikomponenten-Polyurethanlacken (2K-PUR), die bei der Applikation einen – im Vergleich zu herkömmlichen Polyurethansystemen – wesentlich geringeren Anteil an flüchtigen organischen Komponenten (VOC), insbes. Lösemittel, abgeben, zunehmend wirtschaftliche Bedeutung (vgl. z. B. EP-A 0 358 979, EP-A 0 469 389, EP-A 0 542 105, EP-A 0 543 228). Wegen der geringen Vergilbungsneigung unter Lichteinfluß kommt insbesondere solchen Polyisocyanatgemischen, die ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundene NCO-Gruppen enthalten, eine herausragende Bedeutung bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Lackrohstoffe und Beschichtungsmittel zu. Sie werden außerdem z. B. als Zusatzmittel für wässrige Dispersionsklebstoffe, als Vernetzer für wässrige Dispersionen in der Textilausrüstung oder für Textildruckfarben oder als Hilfsmittel für die Naßverfestigung von Papier eingesetzt.

Um die an sich hydrophoben und mit Wasser reaktiven Polyisocyanate, die aus der klassischen, d. h. im wesentlichen wasserfreie Bedingungen erfordernden 2K-PUR-Technologie bekannt sind, in Wasser zu dispergieren, bedient man sich verschiedener Hilfsmittel und Verfahren.

So ist es möglich, durch Einwirkung extrem hoher Scherkräfte, wie sie z. B. mit Hilfe der Düsenstrahldispersiertechnik erreicht werden, klassische hydrophober Polyisocyanathärter, z. B. Derivate von aliphatischen Diisocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IP-DI) oder Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan (H_{12} MDI), in Wasser zu dispergieren. Bei den beiden letztgenannten Vertretern ist allerdings die Mitverwendung von organischen Lösemitteln unabdingbar, da es sich bei den lösemittelfreien Systemen um Feststoffe oder hochviskose Öle handelt. Mit den so erhaltenen Dispersionen lassen sich qualitativ hochwertige Beschichtungen herstellen, die den konventionellen, d. h. auf lösemittelhaltigen Komponenten beruhenden 2K-PUR-Beschichtungen, im wesentlichen ebenbürtig sind (vgl. L. Kahl, M. Bock, E. Jürgens und H.-J. Laas, Farbe und Lack 102, 88–100 (1996) sowie darin zitierte Literatur). Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Aufwand der Düsenstrahldispersierung, da diese Technologie nicht in allen Applikationsfeldern, unter anderem der Autoreparaturlackierung, zur Verfügung steht. Vielmehr wird hier, wie auch in einigen anderen Anwendungsgebieten, eine Einarbeitung der Härterkomponente in die Bindemittelkomponente mit geringen Scherkräften, möglichst durch einfaches manuelles Umrühren, gefordert.

Die EP-A 0 928 799 beschreibt die Verwendung von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN), einem speziellen monomeren Triisocyanat, als Vernetzerkomponente für wässrige 2K-PUR-Lacke. Aufgrund ihrer extrem niedrigen Viskosität läßt sich diese an sich hydrophobe Verbindung, gegebenenfalls sogar im Gemisch mit bis zu 50 Gew.-% weiterer konventioneller Polyisocyanate, bereits durch bloßes Einrühren von Hand feinteilig in wässrige Polyoldispersionen emulgieren. TIN ermöglicht so die Herstellung harter, lösemittel- und chemikalienbeständiger Beschichtungen, die jedoch hinsichtlich ihrer optische Eigenschaften, beispielsweise Glanz, Transparenz und Fülle, den an besonders hochwertige Lacksysteme gestellten Anforderungen häufig nicht genügen.

Eine Möglichkeit, die Dispergierbarkeit hydrophober Polyisocyanate zu verbessern, ist die Zugabe externer Emulgatoren (z. B. EP-A 0 557 844 und darin zitierte Schriften). Diese Vorgehensweise birgt neben dem ökonomischen Nachteil eines zusätzlichen Verfahrensschritts den weiteren Nachteil in sich, daß die verwendeten Emulgatoren im Film verbleiben und dessen Eigenschaftsbild nachteilig beeinflussen, z. B. durch sogenanntes Ausschwitzen und durch eine größere Hydrophilie. Daraus resultieren Geruchsprobleme durch den Eigengeruch der Emulgatoren sowie eine gesteigerte Empfindlichkeit der Beschichtung gegen die Einwirkung von Wasser, Lösemittel und Chemikalien.

Zur Umgehung dieser Nachteile wurde der chemische Einbau hydrophiler Komponenten, insbesondere hydrophiler Polyetheralkohole, in o. g. klassische Polyisocyanathärter vorgeschlagen (vgl. z. B. EP-A 0 206 059, EP-A 0 486 881, EP-B 0 540 985, EP-A 0 645 410, EP-A 0 680 983 und US-A 5 200 489). Polyethermodifizierte Polyisocyanate haben heute eine breite Marktakzeptanz erreicht, sie weisen jedoch eine Reihe prinzipieller Nachteile auf. Sie lassen sich beispielsweise aufgrund eines sehr hohen während der Dispergierung zu überwindenden Viskositätsmaximums häufig nur unter Anwendung erheblicher Scherkräfte (z. B. Hochgeschwindigkeitsrührer) homogen in wässrige Medien einarbeiten. Der insbesondere bei einem Einsatz als Vernetzer in wässrigen 2K-PUR-Lacken für eine ausreichende Dispergierbarkeit erforderliche hohe Polyethergehalt führt zu einer verzögerten Antrocknung und langsamen Härteentwicklung den erhaltenen Beschichtungen und verleiht diesen darüberhinaus eine permanente Hydrophilie.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische zur Verfügung zu stellen, die nicht mit den oben genannten Nachteilen des Stands der Technik behaftet sind. Diese Polyisocyanatgemische sollten sich leicht, möglichst von Hand in wässrige Systeme einrühren lassen und in Kombination mit üblichen Lackbindemitteln Beschichtungen ergeben, die insbesondere eine schnelle Trocknung sowie gute Beständigkeiten gegen Wasser, Lösemittel und Chemikalien zeigen.

Diese Aufgabe konnte mit der Bereitstellung der nachfolgend näher beschriebenen erfindungsgemäßen wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische bzw. des Verfahrens zu ihrer Herstellung gelöst werden. Die nachfolgend näher beschriebenen Polyisocyanatgemische basieren auf der überraschenden Beobachtung, daß sich durch Umsetzung von Triisocyanatononan bzw. Polyisocyanaten auf Basis von Triisocyanatononan mit hydrophilen Polyethern Polyisocyanatgemische erhalten lassen, die sich durch eine hervorragende Wasserdispergierbarkeit auszeichnen und bei einem Einsatz als Vernetzer für wässrige 2K-PUR-Systeme ungeachtet ihres zum Teil nicht unerheblichen Anteils an hydrophilen Polyetherstrukturen zu schnell trocknenden, sehr harten, völlig lösemittel- und chemikalienbeständigen Lackfilmen führen.

Gegenstand der Erfindung sind wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische auf Basis von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat und gegebenenfalls weiteren aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten mit

- a) einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 2,0,
- b) einem Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 10,0 bis 49,0 Gew.-% und
- c) einem Gehalt an innerhalb von Polyetherketten gebundenen Ethylenoxideinheiten (berechnet als C_2H_4O ; Molekulargewicht = 44) von 1 bis 60 Gew.-%, wobei die Polyetherketten im statistischen Mittel 5 bis 35 Ethylenoxideinheiten enthalten.

5

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- A) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat und/oder unter Verwendung von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat hergestellte Polyisocyanate, gegebenenfalls unter Mitverwendung von
- B) bis zu 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), weiterer Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit
- C) einem gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen tragenden, im statistischen Mittel von 5 bis 35 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyalkylenoxidpolyether

10

15

unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 2 : 1 bis 400 : 1 miteinander umgesetzt, wobei im übrigen Art und Mengenverhältnisse der genannten Ausgangsverbindungen so gewählt werden, daß die resultierenden Umsetzungsprodukte den oben unter a) bis c) genannten Bedingungen entsprechen.

20

Gegenstand der Erfindung sind auch wässrige 2K-PUR-Systeme auf Basis beliebiger hydroxy- und/oder aminofunktioneller Bindemittel, die die erfindungsgemäßen wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische als Vernetzerkomponente enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung dieser wässrigen 2K-PUR-Systeme zur Herstellung hochwertiger Lacke und Beschichtungen.

25

Ausgangsverbindungen A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind monomeres Triisocyanatononan (TIN), unter Verwendung von TIN hergestellte Polyisocyanate oder beliebige Gemische solcher Polyisocyanate mit monomerem TIN.

TIN läßt sich aus dem zugrundeliegenden Triamin 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, ggf. nach Überführung in ein leichter der Phosgenierung zugängliches Derivat, wie z. B. ein Tris(hydrochlorid) oder -(carbammat), durch Phosgenierung in kondensierter Phase oder in der Gasphase herstellen (z. B. DE-A 31 09 276, EP-A 0 749 958). Auch phosgenfreie Verfahren zu seiner Herstellung sind bekannt (z. B. US-A 5 189 205). Das Triisocyanat fällt dabei als hochsiedende, nahezu geruchslose Flüssigkeit mit einem gemäß DIN 53185 titrierten NCO-Gehalt von 48 bis 51 Gew.-% (berechnet 50,16%) bei einer gaschromatographisch bestimmten Reinheit von nicht weniger als 93% an.

30

Als Ausgangskomponente A) ebenfalls geeignet sind unter Verwendung von monomerem TIN hergestellte Polyisocyanate, insbesondere solche mit Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie sich beispielsweise gemäß EP-A 0 825 216 oder nach den in J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200, DE-A 16 70 666, DE-A 24 14 413, DE-A 24 52 532, DE-A 26 41 380, DE-A 39 28 503 und EP-A 0 798 299 beispielhaft beschriebenen Verfahren erhalten lassen.

35

Bei der Herstellung von Polyisocyanaten aus monomerem TIN können gegebenenfalls beliebige weitere, durch Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren, beispielsweise durch thermische Urethanspaltung, zugängliche Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen mitverwendet werden, beispielsweise 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanatomethylcyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol (TMXDI), 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 1,5-Diisocyanatonaphthalin oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate. Dabei kommen diese Diisocyanate in der Regel in einer Menge von bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an monomerem TIN und Diisocyanaten zum Einsatz.

40

45

50

Bevorzugt werden bei der Modifizierung von Polyisocyanaten aus monomerem TIN Diisocyanate der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen mitverwendet. Besonders bevorzugte Diisocyanate sind HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

Die als Ausgangskomponenten A) beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz gelangenden TIN-Polyisocyanate werden gegebenenfalls im Anschluß an ihre Herstellung nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Dünnschichtdestillation oder Extraktion, bis auf Restgehalte von weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,5 Gew.-%, von den gegebenenfalls mitverwendeten monomeren Diisocyanaten befreit. Die Abtrennung des nicht umgesetzten, überschüssigen TIN ist im allgemeinen nicht erforderlich, bei Bedarf gelingt dies nach den genannten Methoden jedoch auch problemlos bis auf einen Restgehalt von weniger als 1 Gew.-%.

55

60

Bevorzugte Ausgangskomponenten A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind das monomere TIN und/oder unter ausschließlicher Verwendung von TIN hergestellte Polyisocyanate.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden gegebenenfalls weitere Polyisocyanate B) mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen mitverwendet. Hierbei handelt es sich beliebige monomerenarme Polyisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielsweise nach den bei der Herstellung der Ausgangspolyisocyanate A) genannten Verfahren durch Modifizierung den oben aufgeführten einfachen Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 erhältlich sind, oder beliebige Gemische solcher Polyisocyanate.

65

Diese Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische können auch in hydrophil modifizierter Form als Ausgangskomponenten B) eingesetzt werden. Die Herstellung besonders geeigneter nicht-ionisch hydrophiler Polyisocyanate B) ist beispielsweise in EP-A 0 206 059, EP-A 0 486 881, EP-B 0 540 985, EP-A 0 645 410, EP-A 0 680 983 oder US-A 5 200 489 beschrieben.

- 5 Bevorzugte Ausgangskomponenten B) sind jedoch hydrophobe Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische mit Isocyanuratstruktur auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

- Die Polyisocyanate B) kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren, falls überhaupt, in einer Menge von bis zu 10 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), zum Einsatz.

Als Ausgangsverbindungen C) dienen beim erfindungsgemäßen Verfahren beliebige, mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen tragende, im statistischen Mittel von 5 bis 35, vorzugsweise 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyether.

- Hierbei handelt es sich beispielsweise um vorzugsweise einwertige Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (siehe z. B. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38).

- Als geeignete Startermoleküle zur Herstellung monofunktionaler Polyetheralkohole seien hier beispielhaft genannt: gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethylloxetan, oder Tetrahydrofurfurylalkohol; ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol; sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder 25 Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt wird Methanol als Startermolekül verwendet.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

- Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen C) handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 mol.-%, vorzugsweise zu mindestens 40 mol.-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

Bevorzugte Polyetheralkohole C) für das erfindungsgemäße Verfahren sind reine Polyethylenglycolmonomethylether, die im statistischen Mittel 7 bis 30, ganz besonders bevorzugt 7 bis 25 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

- Als Aufbaukomponenten C) ebenfalls geeignet sind Polyalkylenoxidpolyether, die als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe mindestens eine Carbonsäuregruppe enthalten. Diese können beispielsweise durch Umsetzung der oben beschriebenen einwertigen, Polyalkylenoxidpolyetheralkohole mit cyclischen Carbonsäureanhydriden und/oder Dicarbonsäuremonochloriden oder durch Umesterung von partiell veresterten Di- oder höherfunktionellen Carbonsäuren und/oder durch partielle Veresterung von Di- oder höherfunktionellen Carbonsäuren mit solchen Polyetheralkoholen hergestellt werden. Selbstverständlich können auch auf andere Weise hergestellte mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltende Polyalkylenoxidpolyether als Komponente C) beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

- Bei den zur Herstellung der Carbonsäuregruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyether C) verwendeten Polyetheralkoholen handelt es sich bevorzugt um auf gesättigten Monoalkoholen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen gestartete, reine Polyethylenoxidpolyetheralkohole oder gemischte Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, deren Alkylenoxideinheiten zu 45 mindestens 30 mol.-%, bevorzugt zu mindestens 40 mol% aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

- Geeignete cyclische Carbonsäureanhydride sind beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid aber auch gegebenenfalls substituierte cyclische Carbonsäureanhydride, wie sie durch Diels-Alder-Reaktion von beispielsweise Maleinsäureanhydrid oder anderen eine Anhydridgruppe enthaltenen Enen mit Cyclopentadien, Hexachlorcyclopentadien oder anderen geeigneten Dienen erhalten werden können. Die Doppelbindungen dieser letztgenannten Diels-Alder-Addukte können vor der eigentlichen Umsetzung mit Polyetheralkoholen zu den Ausgangskomponenten C) gegebenenfalls auch hydriert werden.

- Geeignete di- oder höherfunktionelle Carbonsäuren zur Herstellung der Carbonsäuregruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyether C) sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Trimisinsäure, Trimellitsäure oder beliebige Gemische solcher Carbonsäuren. Diese können entweder als solche unter Veresterungsbedingungen oder auch in partiell veresterter Form durch Umesterung zu den entsprechenden Carbonsäuregruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyethern umgesetzt werden. Darüberhinaus können insbesondere die genannten Dicarbonsäuren beispielsweise aber auch in Form ihrer Monosäurechloride eingesetzt werden.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Ausgangskomponenten C) sind Polyethylenoxidpolyether, die gleichzeitig mehrere unterschiedliche, gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen, wie z. B. Hydroxyl- und gleichzeitig Carbonsäuregruppen, tragen.

- Bevorzugte Carbonsäuregruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyether C) sind solche, die aus auf gesättigten Monoalkoholen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen gestarteten, reinen Polyethylenoxidpolyetheralkoholen oder gemischten Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen hergestellt wurden, die im statistischen Mittel 7 bis 30, insbesondere mit 7 bis 25 65 Ethylenoxideinheiten aufweisen. Besonders bevorzugte Polyalkylenoxidpolyether sind dabei solche, die genau eine Carbonsäuregruppe enthalten.

Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch beliebige Gemische von Polyalkylenoxidpolyethern der vorstehend genannten Art eingesetzt werden.

Gegebenenfalls, jedoch weniger bevorzugt, können beim erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich zu den genannten mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe tragenden Polyalkylenoxidpolyethern in untergeordneten Mengen noch weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit (potentiell) anionischen oder kationischen Gruppen, beispielsweise mit Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat- oder Ammoniumgruppen als hydrophile Aufbaukomponenten mitverwendet werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangskomponenten A) gegebenenfalls unter Mitverwendung der Ausgangskomponenten B) mit Polyalkylenoxidpolyethern C) unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 2 : 1 bis 400 : 1, vorzugsweise von 4 : 1 bis 120 : 1 miteinander umgesetzt, wobei die Verwendung hydroxyfunktioneller Polyalkylenoxidpolyether zur Bildung von Urethan- und/oder Allophanatgruppen, die Verwendung Carbonsäuregruppen enthaltender Polyalkylenoxidpolyether zur Bildung von Amid- und/oder Acylharnstoffgruppen führt.

Die Art der Verknüpfung der Polyetherketten mit den Ausgangskomponenten A) und gegebenenfalls B) kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen gesteuert werden.

Beispielsweise werden zur Durchführung einer reinen Urethanisierungsreaktion die Ausgangskomponenten A) und gegebenenfalls B) mit Polyetheralkoholen C) bei Temperaturen von 20 bis 120°C, bevorzugt 40 bis 100°C, unter Einhaltung des oben genannten Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen miteinander umgesetzt, bis der angestrebte, vorzugsweise der einer vollständigen Urethanisierung theoretisch entsprechende NCO-Gehalt erreicht ist. Zur Beschleunigung der Umsetzung können dabei gegebenenfalls die üblichen aus der Polyurethanchemie bekannten Urethanisierungskatalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyltrimethylamin, N,N-Endoethylen-piperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethyl-aminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin oder Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-2-ethylcaproat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Zinn(II)-palmitat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat und Molybdän-glykolat.

Zur Durchführung einer Allophanatisierung werden die Ausgangskomponenten A) und gegebenenfalls B) mit Polyetheralkoholen C) bei Temperaturen von 40 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 150°C, unter Einhaltung des oben genannten Äquivalentverhältnisses so miteinander umgesetzt, daß mindestens ein Teil, beispielsweise mindestens 20 mol-%, vorzugsweise mindestens 50 mol-% der durch NCO/OH-Reaktion primär gebildeten Urethangruppen zu Allophanatgruppen weiterreagieren. Zur Beschleunigung der Allophanatisierungsreaktion können dabei gegebenenfalls die üblichen bekannten Allophanatisierungskatalysatoren mitverwendet werden, beispielsweise Metallcarboxylate, Metallchelate oder tertiäre Amine der in der GB-A 0 994 890 beschriebenen Art, Alkylierungsmittel der in der US-A 3 769 318 beschriebenen Art oder starke Säuren, wie sie in der EP-A 0 000 194 beispielhaft beschrieben sind.

Besonders geeignete Allophanatisierungskatalysatoren sind dabei Zinkverbindungen, wie z. B. Zink-(II)-stearat, Zink-(II)-n-octanoat, Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zink-(II)-naphthenat oder Zink-(II)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, wie z. B. Zinn-(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat oder Dioctylzinndiacetat, Aluminium-tri(ethylacetoacetat), Eisen-(III)-chlorid, Kaliumoctoat, Mangan-, Cobalt- oder Nickelverbindungen sowie starke Säuren, wie z. B. Trifluoressigsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Phosphorsäure oder Perchlorsäure, oder beliebige Gemische dieser Katalysatoren.

Geeignete, jedoch weniger bevorzugte Katalysatoren zur Beschleunigung der Allophanatisierungsreaktion sind auch solche Verbindungen, die neben der Allophanatisierung auch die Trimerisierung von Isocyanatgruppen unter Bildung von Isocyanuratstrukturen katalysieren. Solche Katalysatoren sind beispielsweise in der EP-A 0 649 866 Seite 4, Zeile 7 bis Seite 5, Zeile 15 beschrieben.

Bevorzugt kommen als Allophanatisierungskatalysatoren Zinkverbindungen der obengenannten Art zum Einsatz. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung Zink-(II)-n-octanoat, Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat und/oder Zink-(II)-stearat.

Die Umsetzung der Ausgangskomponenten A) und gegebenenfalls B) mit Carbonsäuregruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyethern C) erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von 25 bis 240°C, vorzugsweise 90 bis 150°C, unter Einhaltung des oben genannten Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen derart, daß unter Abspaltung von CO₂ anteilig Amid- und/oder Acylharnstoffgruppen gebildet werden. Zur Beschleunigung der NCO/COOH-Reaktion können dabei gegebenenfalls geeignete Katalysatoren mitverwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um die bereits oben beschriebenen üblichen Urethanisierungskatalysatoren. Geeignet sind aber auch Carbodiimidisierungskatalysatoren wie z. B. Phospholenoxide, wie sie beispielsweise in Angew. Chem. 1981, 93, S. 855-866 beschrieben sind. Bei Verwendung dieser Katalysatoren verläuft die Reaktion zu den erfindungsgemäßen Verfahrenprodukten entsprechend dem in Recl. Trav. Chim. Pay-Bas, 1992, 111, S. 88-91 beschriebenen Mechanismus.

Unabhängig von der Art der Reaktionsführung kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren, falls überhaupt in einer Menge von in einer Menge von 0,0001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Reaktionspartner zum Einsatz.

Der Verlauf der Umsetzung kann in allen Fällen durch z. B. titrimetrische Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Nach Erreichen des angestrebten NCO-Gehaltes wird die Reaktion abgebrochen. Dies kann bei rein thermischer Reaktionsführung beispielsweise durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur erfolgen. Bei der Mitverwendung eines Katalysators wird die Umsetzung im allgemeinen aber durch Zugabe eines geeigneten Katalysatorgiftes abgestoppt. Als geeignete Katalysatorgifte seien hier beispielhaft genannt Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäuremethylester, Acylierungsmittel wie Benzoylchlorid oder Isophthaloyldichlorid, Säuren wie Perfluorbutansulfonsäure oder auch silylierte Säuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gegebenenfalls in einem geeigneten, gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise die an sich bekannten üblichen Lacklösemittel, wie z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Testbenzin,

höher substituierte Aromaten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solventnaphtha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® und Diasol® im Handel sind, Kohlensäureester, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, 1,2-Ethylencarbonat und 1,2-Propylencarbonat, Lactone, wie δ -Propiolacton, γ -Butyrolacton, ϵ -Caprolacton und ϵ -Methylcaprolacton, aber auch Lösemittel wie Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Diethylenglykolethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder beliebige Gemische solcher Lösemittel.

Im übrigen werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten im Rahmen der gemachten Angaben so gewählt, daß die resultierenden Polyisocyanatgemische den oben unter a) bis c) gemachten Angaben entsprechen, wobei a) die mittlere NCO-Funktionalität vorzugsweise 2,0 bis 10,0, besonders bevorzugt 2,5 bis 9,0, b) der NCO-Gehalt vorzugsweise 11,0 bis 48,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,0 bis 45,0 Gew.-%, und c) der Gehalt an innerhalb von Polyetherketten gebundenen Ethylenoxideinheiten vorzugsweise 4 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% beträgt, wobei die Polyetherketten im statistischen Mittel vorzugsweise 7 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 25 Ethylenoxideinheiten enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte stellen klare, praktisch farblose Polyisocyanatgemische der bereits oben genannten Zusammensetzung dar, die sich leicht, ohne Einsatz hoher Scherkräfte durch bloßes Einrühren in Wasser in sedimentationsstabile Dispersionen überführen lassen.

Gegebenenfalls können den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisocyanatgemischen vor der Emulgierung noch weitere nichthydrophilierte Polyisocyanate, insbesondere Lackpolyisocyanate der obengenannten Art, zugesetzt werden, wobei die Mengenverhältnisse bevorzugt so gewählt werden, daß die resultierenden Polyisocyanatgemische den vorstehend unter a) bis c) genannten Bedingungen entsprechen, und somit ebenfalls erfindungsgemäße Polyisocyanatgemische darstellen, da diese im allgemeinen aus Gemischen aus erfindungsgemäß hydrophil modifizierten Polyisocyanaten und unmodifizierten Polyisocyanaten der beispielhaft genannten Art bestehen. In solchen Mischungen übernehmen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte die Funktion eines Emulgators für den nachträglich zuge-mischten Anteil an nichthydrophilen Polyisocyanaten.

Die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren dar.

Die hervorragende Dispergierbarkeit bereits bei niedrigen Polyether-Gehalten in Verbindungen mit hohen NCO-Gehalten und hohen Funktionalitäten stellt dabei insbesondere für die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische in wäßrigen 2K-PUR-Lacken einen Vorteil dar. In Kombination mit in Wasser dispergierten Lackbindemitteln oder Lackbindemittelkomponenten gestatten die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte die Herstellung harter Polyurethanlackfilme mit schneller Trocknung und ausgezeichneter Filmoptik, insbesondere einem hohen Glanz und hoher Transparenz, die neben einer sehr guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit aufgrund des niedrigen Gehaltes an hydrophilen Gruppen insbesondere auch eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit aufweisen. Die Vereinigung des Vernetzers, gegebenenfalls in emulgierter Form, mit den Bindemitteln bzw. Bindemittelkomponenten kann dabei nach beliebigen Methoden, beispielsweise durch einfaches Verrühren vor der Verarbeitung der Beschichtungsmittel oder auch unter Verwendung von Zweikomponenten-Spritzpistolen, erfolgen.

Als Lackbindemittel oder Lackbindemittelkomponentens seien hier beispielhaft erwähnt: in Wasser gelöste oder dispergierte, Hydroxylgruppen aufweisende Polyacrylate, insbesondere solche des Molekulargewichtsbereichs M_n 1000 bis 10000, die mit organischen Polyisocyanaten als Vernetzer wertvolle Zweikomponenten-Bindemittel darstellen oder in Wasser dispergierte, gegebenenfalls Urethanmodifizierte, Hydroxylgruppen aufweisende Polyesterharze der aus der Polyester- und Alkydharzchemie bekannten Art. Prinzipiell sind als Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische alle in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel, die gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisen, geeignet. Hierzu zählen beispielsweise auch in Wasser dispergierte Polyurethane oder Polyharnstoffe, die aufgrund der in den Urethan- bzw. Harnstoffgruppen vorliegenden aktiven Wasserstoffatome mit Polyisocyanaten vernetzbar sind.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung als Vernetzerkomponente für wäßrige Lackbindemittel werden die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, die einem Äquivalentverhältnis von NCO-Gruppen zu gegenüber NCO-Gruppen reaktionsfähigen Gruppen, insbesondere alkoholischen Hydroxylgruppen, von 0,5 : 1 bis 2 : 1 entsprechen.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische in untergeordneten Mengen auch nichtfunktionellen wäßrigen Lackbindemitteln zur Erzielung ganz spezieller Eigenschaften, beispielsweise als Additiv zur Haftverbesserung zugemischt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische auch in mit aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Blockierungsmitteln blockierter Form in Kombination mit den obengenannten wäßrigen Lackbindemitteln oder Lackbindemittelkomponenten im Sinne von wäßrigen Einkomponenten-PUR-Einbrennsystemen eingesetzt werden. Geeignete Blockierungsmittel sind beispielsweise Malonsäurediethylester, Acetessigester, Acetonoxim, Butanonoxim, ϵ -Caprolactam, 3,5-Dimethylpyrazol, 1,2,4-Triazol, Dimethyl-1,2,4-triazol, Imidazol oder beliebige Gemische dieser Blockierungsmittel.

Als Untergründe für die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische formulierten wäßrigen Beschichtungen kommen beliebige Substrate in Betracht, wie z. B. Metall, Holz, Glas, Stein, keramische Materialien, Beton, harte und flexible Kunststoffe, Textilien, Leder und Papier, die vor der Beschichtung gegebenenfalls auch mit üblichen Grundierungen versehen werden können.

Im allgemeinen besitzen die mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemischen formulierten wäßrigen Beschichtungsmittel, denen gegebenenfalls die auf dem Lacksektor üblichen Hilfs- und Zusatzmittel, wie z. B. Verlaufshilfsmittel, Farbpigmente, Füllstoffe, Mattierungsmittel oder Emulgatoren, einverleibt werden können, schon bei Raumtemperaturtrocknung gute lacktechnische Eigenschaften.

Selbstverständlich lassen sie sich jedoch auch unter forcierten Bedingungen bei erhöhter Temperatur bzw. durch Einbrennen bei Temperaturen bis 260°C trocknen.

Neben der bevorzugten Verwendung als Vernetzerkomponenten für wäßrige 2K-PUR-Lacke eignen sich die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische hervorragend als Vernetzer für wäßrige Dispersionsklebstoffe, Leder- und Textilbeschichtungen oder Textildruckpasten, als AOX-freie Papierhilfsmittel oder auch als Zusatzmittel für mineralische Baustoffe, beispielsweise Beton- oder Mörtelmassen.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nichts Anderslautendes vermerkt, auf das Gewicht.

Beispiele

Ausgangsverbindungen

Polyisocyanat A1

Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat auf der Basis 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN) mit einem NCO-Gehalt von 30,9% mit einer mittleren Funktionalität von 7,1 (nach GPC) hergestellt analog Beispiel 3 der EP-A 0 825 216.

Polyisocyanat A2

Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat auf der Basis von HDI mit einem NCO-Gehalt von 23,6% mit einer mittleren Funktionalität von 3,2 (nach GPC) und einem Gehalt an monomeren HDI von 0,08%, hergestellt analog Beispiel 11 der EP-A 0 330 966.

Polyisocyanat A3

Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat auf der Basis von HDI mit einem NCO-Gehalt von 21,5% mit einer mittleren Funktionalität von 3,5 (nach GPC) und einem Gehalt an monomeren HDI von 0,06%, hergestellt analog Beispiel 12 der EP-A 0 330 966.

Polyisocyanat A4

Polyether-modifiziertes, Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat auf der Basis von HDI mit einem NCO-Gehalt von 17,4% mit einer mittleren Funktionalität von 3,2 (nach GPC) und einem Gehalt an monomeren HDI von 0,1%, hergestellt analog Beispiel 1 der EP-A 0 540 985.

Polyalkylenoxidpolyethercarbonsäure P1

308,4 g (2 mol) Hexahydrophthalsäureanhydrid und 2800 g (2 mol) eines auf n-Butanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyetheralkohols eines mittleren Molekulargewichtes von 1400 g/mol mit einem Anteil von 48% Propylenoxideinheiten und 52% Ethylenoxideinheiten werden unter trockenem Stickstoff solange auf 140°C erhitzt bis IR-spektroskopisch kein Anhydrid (Bande bei 1785 cm^{-1}) mehr nachweisbar ist. Dann wird noch eine Stunde nachgerührt und abgekühlt. Man erhält eine praktisch farblose Flüssigkeit mit folgenden Kenndaten:

Viskosität (23°C): 544 mPas

Ethylenoxidgehalt: 46,8%

Säurezahl: 37,1 mg KOH/g

Beispiel 1

600 g (3,08 val) des Polyisocyanates A3 und 30 g (0,36 val) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat werden bei 100°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt, innerhalb von 30 min mit 90 g (0,18 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 500 g/mol versetzt und anschließend bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 2 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden Wert von 19,0% gefallen ist. Durch Zugabe von 0,14 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat wird eine Allophanatisierungsreaktion gestartet. Man erwärmt auf 110°C bis der einer vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert erreicht ist und kühlt dann ab. Man erhält ein praktisch farbloses klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt: 17,9%.

NCO-Funktionalität: 3,8

Ethylenoxidgehalt: 11,7%

Beispiel 2

700 g (3,59 val) des Polyisocyanates A3 werden bei 100°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt und innerhalb von 30 min mit 105 g (0,21 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 500 g/mol versetzt. Anschließend wird bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 2 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden Wert von 17,6% gefallen ist. Dann werden bei der selben Temperatur 161 g (1,92 val) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat zugegeben. Durch Zugabe von 0,19 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat wird eine Allophanatisierungsreaktion gestartet. Man

DE 100 07 821 A 1

erwärmt auf 110°C bis der einer vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert erreicht ist und kühlt dann ab. Man erhält ein praktisch farbloses klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt: 22,1%.

NCO-Funktionalität: 3,5

5 Ethylenoxidgehalt: 10,2%

Beispiel 3

387,4 g (2,85 val) des Polyisocyanates A1 werden bei 100°C unter Rühren und unter trockenem Stickstoff vorgelegt und mit 58,1 g (0,12 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 500 g/mol versetzt. Anschließend wird bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 3 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden Wert gefallen ist. Man erhält ein farbhelles klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt: 25,8%.

15 NCO-Funktionalität: 6,8

Ethylenoxidgehalt: 12,2%

Beispiel 4

200 g (1,22 val) des Polyisocyanates aus Beispiel 3, wird bei 100°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt. Durch Zugabe von 0,04 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat wird eine Allophanatisierungsreaktion gestartet. Man erwärmt auf 110°C bis der einer vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert erreicht ist und setzt 0,04 g Benzoylchlorid zu. Dann kühlt man ab und erhält ein farbhelles klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt: 24,6%.

25 NCO-Funktionalität: 9,3

Ethylenoxidgehalt: 12,2%

Beispiel 5

237,5 g (2,84 val) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat werden bei RT unter Rühren und unter trockenem Stickstoff vorgelegt und mit 12,5 g (0,036 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 350 g/mol versetzt. Anschließend wird auf 100°C erwärmt und bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 3 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden NCO-Wert gefallen ist. Man erhält ein farbhelles flüssiges Polyisocyanat mit folgenden Kenndaten:

35 NCO-Gehalt: 47,1%.

NCO-Funktionalität: 3,0

Ethylenoxidgehalt: 4,5%

Beispiel 6

225,0 g (2,69 val) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat werden bei RT unter Rühren und unter trockenem Stickstoff vorgelegt und mit 25,0 g (0,071 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 350 g/mol versetzt. Anschließend wird auf 100°C erwärmt und bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 3 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden NCO-Wert gefallen ist. Man erhält ein farbhelles flüssiges Polyisocyanat mit folgenden Kenndaten:

45 NCO-Gehalt: 44,0%.

NCO-Funktionalität: 2,9

Ethylenoxidgehalt: 9,1%

Beispiel 7

200 g (2,39 val) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat werden bei 100°C unter Rühren und unter trockenem Stickstoff vorgelegt und mit 40 g (0,08 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 500 g/mol versetzt. Anschließend wird bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 3 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden Wert von 40,4% gefallen ist. Man gibt 12 g (0,06 val) des Polyisocyanates A3 zu und startet durch Zugabe von 0,05 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat eine Allophanatisierungsreaktion. Man erwärmt auf 110°C bis der einer vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert erreicht ist und setzt 0,05 g Benzoylchlorid zu. Dann kühlt man ab und erhält ein farbhelles klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenndaten:

60 NCO-Gehalt: 38,2%.

NCO-Funktionalität: 3,1

Ethylenoxidgehalt: 14,9%

Beispiel 8

502 g (6 val) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat werden bei 90°C unter Rühren und unter trockenem Stickstoff vorgelegt und mit 700 g (2 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 350 g/mol versetzt. Anschließend wird bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der

NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 3 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden Wert von 14% gefallen ist. Zu 300 g (1 val) dieser Mischung gibt man 59,2 g (0,33 val) des Polyisocyanates A2 zu und startet durch Zugabe von 0,08 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat eine Allophanatisierungsreaktion. Man erwärmt auf 110°C bis der einer vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert erreicht ist und setzt 0,07 g Benzoylchlorid zu. Dann kühlt man ab und erhält ein farbhelles klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt: 11,7%.

NCO-Funktionalität: 8,0

Ethylenoxidgehalt: 44,2%

Beispiel 9

502 g (6 val) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat werden bei 90°C unter Rühren und unter trockenem Stickstoff vorgelegt und mit 700 g (2 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 350 g/mol versetzt. Anschließend wird bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 3 h auf 14% gefallen ist. Zu 300 g (1 val) dieser Mischung gibt man 65 g (0,33 val) des Polyisocyanates A3 zu und startet durch Zugabe von 0,08 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat eine Allophanatisierungsreaktion. Man erwärmt auf 110°C bis der einer vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert erreicht ist und setzt 0,07 g Benzoylchlorid zu. Dann kühlt man ab und erhält ein farbhelles klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt: 11,5%.

NCO-Funktionalität: 8,8

Ethylenoxidgehalt: 43,5%

Beispiel 10

1000 g (11,95 val) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN) werden bei 115°C unter Rühren und unter trockenem Stickstoff vorgelegt und mit 155,4 g (0,1 val) der Polyalkylenoxidpolyethercarbonsäure P1 versetzt. Es setzt eine starke CO₂-Entwicklung ein, die nach etwa 2 h nachläßt. Man rührt solange bei der Temperatur, bis der einer vollständigen Acylharnstoffbildung entsprechende NCO-Wert erreicht ist. Dann kühlt man langsam unter Rühren auf RT ab und erhält ein nahezu farbloses Polyisocyanat mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt: 42,8%

NCO-Funktionalität: 3,0

Ethylenoxidgehalt: 6,3%

Beispiel 11

1000 g (7,35 val) des Polyisocyanates A1 werden bei 115°C unter Rühren und unter trockenem Stickstoff vorgelegt und mit 155,4 g (0,1 val) der Polyalkylenoxidpolyethercarbonsäure P1 versetzt. Es setzt eine starke CO₂-Entwicklung ein, die nach etwa 2 h nachläßt. Man rührt solange bei der Temperatur, bis der einer vollständigen Acylharnstoffbildung entsprechende NCO-Wert erreicht ist. Dann kühlt man langsam unter Rühren auf RT ab und erhält ein nahezu farbloses Polyisocyanat mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt: 26,0%.

NCO-Funktionalität: 7,8

Ethylenoxidgehalt: 6,3%

Beispiel 12

Herstellung von pigmentierten Decklacken

220 g einer hydroxyfunktionellen Polyacrylatdispersion (Bayhydrol® VP LS 2235/1; OH-Gehalt 3,3% (bez. auf Festharz), Festkörpergehalt 45,0%) 5 g Surfynol® 104 (Air products), 30 g dest. Wasser, 186 g Titandioxid Bayertitan® R-KB-4 (Bayer AG) werden in einem Schüttler angerieben. 150 g des so erhaltenen Mahlguts werden mit 28 g Bayhydrol® VP LS 2235/1, 0,44 g Byk 346 (Byk Chemie), 0,66 g Byk 380 (Byk Chemie), 1,2 g Acrysol® RM8 (20% in Ethanol, Rohm & Haas) und einer einem NCO : OH-Verhältnis von 1,5 : 1 entsprechenden Menge Polyisocyanathärter (s. Tab. 1) in einem Dissolver vermischt und mit dest. Wasser auf eine Viskosität von ca. 30 Sekunden bei 23°C im DIN 4 Auslaufbecher eingestellt. Der Lackfestkörper liegt bei 50–60%, der Colöseergehalt der Lacke bei 6–6,5%, der pH-Wert bei ca. 8. Nach Applikation auf eine Glasplatte wird der Lack bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält Lackfilme mit den in Tab. 1 beschriebenen Eigenschaften.

Tabelle 1

	TIN (Vergl.)	Polyiso- cyanat A4 (Vergl.)	Polyiso- cyanat A2 (Vergl.)	Polyisocyanat-Härter aus Bsp. Nr.				
				2	3	4	7	10
NCO-Gehalt (Härter)	50,0	17,4	23,6	22,1	25,8	24,6	38,2	42,7
Colösergehalt im Lack [%]	6,0	6,5	6,0	6,3	6,2	6,3	6,0	6,1
Glanz (20°/60°; Glas)	73 / 83	75 / 86	73 / 85	75 / 88	78 / 89	78 / 89	76 / 87	76 / 87
Haze (Glas)	25	16	41	20	11	14	7	8
Trocknung [h] (staubfr./ klebfr.)	1,5 / 3,5	2,5 / >7	2 / 6	2 / >6	1,5 / 2,5	1 / 2,5	1,5 / 5,5	1,5 / 5
Pendelhärte [s] (n. 1/ 7/ 14d RT)	92/ 100/ 103	58 / 64 / 69	88 / 107 / 110	70 / 84 / 90	69 / 81 / 85	66 / 83 / 84	65 / 66 / 74	71 / 96 / 97
Xylolbeständigk. (n. 1/ 7/ 14d RT)	1 / 1 / 0	1 / 2 / 2	0 / 1 / 1	1 / 0 / 0	2 / 0 / 0	0 / 0 / 0	1 / 0 / 0	0 / 0 / 0

Man erkennt, daß bei vergleichbaren Colösergehalten in den Lackformulierungen die Verwendung von monomeren TIN (nicht erfindungsgemäß), des nicht hydrophilierten Polyisocyanats A2 (nicht erfindungsgemäß) zu Lackfilmen mit guter Härte, aber schlechter Filmoptik führt (Glanz, Haze). Durch den Einsatz des entspr. EP-A 540 985 hydrophil modifizierten Polyisocyanathärter A4 auf HDI-Basis (nicht erfindungsgemäß) lassen sich Glanz- und Haze-Werte verbessern. Dafür zeigen die darauf basierenden Lacke Nachteile bzgl. Filmhärte, Trocknung und Xylolbeständigkeit. Lackfilme auf Basis von erfindungsgemäßen TIN-basierenden hydrophilierten Härtern (Bsp. 2, 3, 4, 7, 10) verbinden dagegen gute Glanz- und Haze-Werte (resultierend aus einer guten Dispergierbarkeit der Härter in die wässrige Dispersion (Mahlgut)) mit guter Härte, Xylolbeständigkeit und z. T. deutlich schnellerer Trocknung.

Patentansprüche

1. Wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische auf Basis von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat und gegebenenfalls weiteren aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten mit
 - a) einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 2,0,
 - b) einem Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 10,0 bis 49,0 Gew.-% und
 - c) einem Gehalt an innerhalb von Polyetherketten gebundenen Ethylenoxideinheiten (berechnet als C₂H₄O; Molekulargewicht = 44) von 1 bis 60 Gew.-%, wobei die Polyetherketten im statistischen Mittel 5 bis 35 Ethylenoxideinheiten enthalten.
2. Wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische gemäß Anspruch 1 mit
 - a) einer mittleren NCO-Funktionalität von 2, 5 bis 9,0,
 - b) einem Gehalt an aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 12,0 bis 45,0 Gew.-% und
 - c) einem Gehalt an innerhalb von Polyetherketten gebundenen Ethylenoxideinheiten (berechnet als C₂H₄O; Molekulargewicht = 44) von 5 bis 40 Gew.-%, wobei die Polyetherketten im statistischen Mittel 10 bis 25 Ethylenoxideinheiten enthalten.
3. Verfahren zur Herstellung wasserdispergierbarer Polyisocyanatgemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- A) 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat und/oder unter Verwendung von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat hergestellte Polyisocyanate, gegebenenfalls unter Mitverwendung von
- B) bis zu 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), weiterer Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit
- C) einem gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen tragenden, im statistischen Mittel von 5 bis 35 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyalkylenoxidpolyether
- unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 2 : 1 bis 400 : 1 miteinander umgesetzt, wobei im übrigen Art und Mengenverhältnisse der genannten Ausgangsverbindungen so gewählt werden, daß die resultierenden Umsetzungsprodukte den in Anspruch 1 unter a) bis c) genannten Bedingungen entsprechen.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente B) Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen einsetzt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente B) Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische mit Isocyanuratstruktur auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan einsetzt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente C) reine Polyethylenoxidpolyetheralkohole oder gemischte Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen, einsetzt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 3), dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente C) Polyethylenglykolmonomethylether, die im statistischen Mittel 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten aufweisen, einsetzt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 3), dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente C) mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltende Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen, einsetzt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 3), dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente C) Polyalkylenoxidpolyether mit genau einer Carbonsäuregruppe einsetzt, die aus auf gesättigten Monoalkoholen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen gestarteten, reinen Polyethylenoxidpolyetheralkoholen oder gemischten Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen hergestellt wurden, die im statistischen Mittel 7 bis 30 Ethylenoxideinheiten aufweisen.
10. Verwendung der Polyisocyanatgemische gemäß Anspruch 1 als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.
11. Verwendung der Polyisocyanatgemische gemäß Anspruch 1 als Vernetzerkomponente für wasserlösliche oder dispergierbare Lackbindemittel oder Lackbindemittelkomponenten bei der Herstellung von Überzügen unter Verwendung von wäßrigen Beschichtungsmitteln auf Basis derartiger Bindemittel oder Bindemittelkomponenten.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)